

Bibliographic Information

Production of polyether-polyester polyols for use in urethane prepolymers. Forster, Heinz; Reese, Hans-Juergen; Wild, Heike; Tischer, Gerlinde; Dinsch, Stefan. (BASF A.-G., Germany). Ger. Offen. (2000), 22 pp. CODEN: GWXXBX DE 19858104 A1 20000621 Patent written in German. Application: DE 98-19858104 19981216. CAN 133:59259 AN 2000:416671 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 19858104	A1	20000621	DE 1998-19858104	19981216

Priority Application

DE 1998-19858104	19981216
------------------	----------

Abstract

The title polyols, with only slight tendencies to crystn., are prepd. by the reaction of dicarboxylic acids with mixts. of cyclic esters contg. ≥ 2 ester groups and polyols followed by reaction of the products with C2-10 epoxides. Heating 3800 g mixt. of cyclic diethylene adipate 33, diethylene glycol 51, and diethylene glycol adipate oligomers 16% with 2750 g mixt. of succinic, glutaric, and adipic acids 17, 47, and 36%, resp., at 180° with distn. of H₂O gave a product (OH no. 99, acid no. 84, viscosity 1470 mPa-s at 25°) which was stirred (1000 g) at 110-118° while 220 g ethylene oxide was added and then for 3 h at 115° to give a polyol with OH no. 170, acid no. 19.2, and viscosity 670 mPa-s. Use of this polyol with other polyols and crude MDI in the manuf. of polyurethane aerosol sprays is exemplified.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 58 104 A 1**

⑦1 Aktenzeichen: 198 58 104.1
⑦2 Anmeldetag: 16. 12. 1998
④3 Offenlegungstag: 21. 6. 2000

⑥1 Int. Cl.⁷:
C 08 G 18/30
C 08 G 18/10
C 07 C 67/29
C 07 C 67/293
C 07 C 67/02
C 07 C 269/02
C 07 C 271/06
C 09 K 3/00
C 09 J 11/00
C 08 J 9/00
C 09 D 201/06
E 04 B 1/682

DE 198 58 104 A 1

// C09D 175/04

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦4 Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

⑦2 Erfinder:
Forster, Heinz, 82515 Wolfratshausen, DE; Reese,
Hans-Juergen, 82140 Olching, DE; Wild, Heike,
82140 Olching, DE; Tischer, Gerlinde, 01945
Ruhland, DE; Dinsch, Stefan, 01993 Schipkau, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Polyetheresterpolyol, Verfahren zu dessen Herstellung und daraus hergestelltes Polyurethanpräpolymere
- ⑤7 Die Erfindung betrifft ein gegebenenfalls carboxylgruppenhaltiges Polyetheresterpolyol, ein Verfahren zu seiner Herstellung, seine Verwendung als Polyol zur Herstellung von NCO-terminierten Einkomponentenmischungen zur Herstellung von Aerosolschäumen und die so erhältlichen Aerosolschäume.

DE 198 58 104 A 1

Die Erfindung betrifft ein Polyetheresterpolyol, ein Verfahren zu seiner Herstellung, seine Verwendung als Polyol zur Herstellung von NCO-terminierten Einkomponentenmischungen zur Herstellung von Aerosolschäumen, und die so erhältlichen Aerosolschäume.

Einkomponentenpolyurethanschäume aus Aerosolbehältern sind im Bereich des Bauwesens häufig angewandte Montagemittel zum Einbau von Fenstern und Türen in Bauwerken, sowie als Füllmaterial für bautechnisch bedingte Hohlräume, oder Mauerdurchbrüche für Rohrinneinstellungen (Hohlraumversiegelung). Die Aerosolbehälter enthalten in der Regel ein NCO-terminiertes Polyurethanpräpolymere, sowie Treibmittel und Zusätze. Durch das Austragen des Inhalts der Aerosolbehälter mittels Treibmittel, seinem anschließenden Aufschäumen durch die sogenannte "Froth-Wirkung" (Aufschäumen) und die anschließende Aushärtung des erzeugten Schaums mit Luftfeuchtigkeit oder an den zu verschäumenden Bauteilen befindlicher Feuchtigkeit, wird das gewünschte Ergebnis (beispielsweise Fixierung eines Bauteils oder Versiegelung eines Hohlraums) erzielt.

Die ersten Entwicklungen auf dem Gebiet der Einkomponentenpolyurethanschäume führten zu einfachen Polyurethanpräpolymeren aus Polyolen und Isocyanaten unter Mitverwendung von Katalysatoren und Stabilisatoren. Die verwendeten Präpolymeren zeigten jedoch in der Regel eine hohe Kristallisationsneigung, was ihre Lagerstabilität beeinträchtigte und zudem die Schaumeigenschaften in bezug auf Elastizität negativ beeinflusste. Problematisch war bei solchen Präpolymeren oft auch deren hohe Viskosität, die sich nachteilig auf das Expansionsverhalten des Schaumes und die Austragsmenge des Präpolymeren aus einer Aerosoldose auswirken konnte.

Die genannten Polyurethanpräpolymeren mußten daher oft mit hohen Anteilen von Flüssiggastreibmitteln, in der Regel Fluorchlorkohlenwasserstoffe, versehen werden, um mit der gewünschten Viskosität bzw. der gewünschten Menge aus der Aerosoldose austragen werden zu können. Die Treibmittel übten zudem eine viskositätseinstellende Wirkung auf das aus einer Kartusche austragene Präpolymere aus, wodurch sich beispielsweise die Schaumeigenschaften des Präpolymeren in bestimmten Grenzen steuern ließen.

Die Verwendung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen ist mittlerweile in vielen Ländern der Erde aufgrund der ozongefährdenden Eigenschaften dieser Treibmittel in ihrer Verwendung stark eingeschränkt oder völlig verboten. Es bestand demnach ein Bedarf an Einkomponentenpolyurethansystemen, die ohne die Verwendung von Treibgasen aus Fluorchlorkohlenwasserstoffen zu Schäumen führen, deren Eigenschaften mit denen der unter Verwendung von Fluorchlorkohlenwasserstoff-Treibgasen erzeugten Schäume zumindest vergleichbar, vorzugsweise jedoch verbessert sind.

So beschreibt die DE-A 40 25 843 eine lagerstabile Einkomponentenmischung zur Herstellung von Polyurethanschäum, die, bei einer dynamischen Viskosität des Präpolymeren von 200 bis 4.000 mPa · s, Kohlendioxid als Treibmittel enthält. Die niedrige Anwendungsviskosität wird durch die Mitverwendung von Weichmachern erzielt. Da diese Weichmacher nicht in das Polymere und damit nicht in den entstehenden Schaum eingebaut werden, haben solche Weichmacher ein zum Teil ausgeprägtes Wanderungsverhalten. Wenn solche Weichmacher innerhalb des Schaumes wandern, so ist damit häufig eine Volumenverringerng des Schaumes beim Aushärten (Schrumpf) verbunden. Ein solches Verhalten ist bei Polyurethanschäumen jedoch unerwünscht.

Die EP-A 0 480 342 beschreibt ein Gemisch für die Herstellung von Polyurethanschäum, dessen Viskosität von 500 bis 12.000 mPa · s durch viskositätsreduzierende Mittel (Ether; Ester; Ketone) erzielt wird. Auch die unter Einsatz dieses Gemischs herstellbaren Schäume weisen einen hohen Schrumpf auf, der Einsatz von Lösemitteln der genannten Art ist zudem aus ökologischen Gesichtspunkten nicht erwünscht.

Die DE-A 31 17 193 beschreibt ein haftendes, wärmeisolierendes Material für die Anwendung im Bauwesen, dessen Zusammensetzung neben einem Polyurethanpräpolymeren und einem Schaumstabilisator noch 10 bis 20 Gew.-% Verdünnungsmittel mit einem Siedepunkt von bis zu 60°C aufweist. Auch die gemäß dieser Schrift erhältlichen Schäume weisen einen hohen Schrumpf auf.

Ein weiteres Qualitätskriterium für Polyurethanschäume ist deren Standfestigkeit. Als Standfestigkeit wird die Eigenschaft eines expandierenden Schaumes definiert, nach Einbringung des Schaumes in einen 5 cm breiten Spalt in senkrecht aufsteigender Schäumrichtung im Spalt zu verbleiben und nicht aus dem Spalt "herauszufallen". Insbesondere bei der Verschäumung von Türrahmen kommt der Standfestigkeit eine hohe Bedeutung zu. In diesem Bereich werden oft Standfestigkeiten von mehr als 180 cm, vorzugsweise jedoch mindestens etwa 200 cm Höhe verlangt.

Die DE-A 196 54 150 beschreibt Aerosolschäume, die aus NCO-terminierten Präpolymeren erhältlich sind. Die Präpolymeren werden unter Einsatz von Polyolen hergestellt, die sowohl Ether- als auch Esterstrukturen aufweisen. Die beschriebenen Schäume lassen in ihrem Austragsverhalten zu wünschen übrig und weisen eine in der Praxis oft unerwünschte hohe Viskosität und Kristallisationsneigung auf.

Die in der DE-A 196 54 150 beschriebenen Ether- und Esterstrukturen aufweisende Polyole weisen neben den oben genannten Nachteilen bezüglich der resultierenden Polyurethanschäume jedoch noch weitere Nachteile auf. Durch die Verwendung aromatischer Dicarbonsäuren (aus dem Polyethylenterephthalat-Rezyklat) kann es in der Polyolkomponente zu Kristallisationserscheinungen kommen, die sich nachteilig auf die Eigenschaften des Polyols und des entsprechenden, daraus hergestellten Polyurethanschums auswirken. Zudem ist zum Einbringen der Ethergruppen eine getrennte Reaktion zum Aufbau der Polyetherketten erforderlich. Eine einfache, gegebenenfalls sogar in einem einzigen Gefäß durchführbare Reaktionsfolge zur Herstellung von Polyetheresterpolyolen wird daher in der DE-A 196 54 150 nicht beschrieben.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Polyetheresterpolyolen zur Verfügung zu stellen, das zu Polyetherestern führt, die nur eine geringe Kristallisationsneigung zeigen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheresterpolyolen zur Verfügung zu stellen, das gegebenenfalls in einem einzigen Reaktionsgefäß durchgeführt werden kann und bei dem der Aufbau der Polyetherstrukturen keine separate Reaktionsumgebung benötigt. Weiterhin war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Polyurethanpräpolymere zur Verfügung zu stellen, das bei einer Anwendung als Polyurethanschäum zu Schäumen mit hoher Standfestigkeit, geringem Schrumpf und hoher Austragsmenge führt. Weiterhin war es Aufgabe der

vorliegenden Erfindung ein Polyurethanpräpolymere zur Verfügung zu stellen, das bei Verwendung einer nur geringen Menge an halogenierten Kohlenwasserstoffen als Treibgas, oder sogar bei völligem Verzicht darauf, zu Schäumen mit hoher Qualität, insbesondere in Bezug auf froth-Verhalten, führt.

Die oben genannten Aufgaben werden durch ein mindestens zweistufiges Verfahren zur Herstellung eines Polyetheresterpolyols gelöst, wobei zunächst ein Gemisch enthaltend einen cyclischen Ester mit mindestens zwei Estergruppen und mindestens einen Alkohol mit mindestens zwei OH-Gruppen mit einer Dicarbonsäure oder einem Gemisch aus zwei Dicarbonsäuren zu einem ersten Reaktionsprodukt umgesetzt wird und anschließend mit einem Alkylenoxid mit 2 bis 10 C-Atomen alkoxyliert wird. Aus einem so erhältlichen Polyetheresterpolyol lassen sich durch Umsetzung mit mindestens einem mindestens difunktionellen Isocyanat Polyurethanpräpolymere erhalten, welche die oben genannten Aufgabe erfüllen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Polyetheresterpolyols durch eine mindestens zwei Reaktionsstufen umfassende Umsetzung, wobei in einer ersten Reaktionsstufe

- a) ein Gemisch G, enthaltend
 - a1) mindestens einen cyclischen Ester mit mindestens zwei Estergruppen (Komponente P1) und
 - a2) mindestens einen Alkohol mit mindestens zwei OH-Gruppen (Komponente P2) mit
- b) einer Dicarbonsäurekomponente enthaltend eine Dicarbonsäure (Komponente S1) oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Dicarbonsäuren (Komponenten S1, S2, . . .)

zu einem ersten Reaktionsprodukt umgesetzt wird und das erste Reaktionsprodukt anschließend in einer zweiten Reaktionsstufe mit einem Alkylenoxid mit 2 bis etwa 10 C-Atomen oder einem Gemisch aus zwei oder mehr solcher Alkylenoxide zu einem zweiten Reaktionsprodukt umgesetzt wird.

Unter einem "Polyetheresterpolyol" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Verbindung verstanden, die Ethergruppen, Estergruppen und OH-Gruppen aufweist. Unter einem "carbonsäuregruppenhaltigen Polyetheresterpolyol" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Verbindung verstanden, die Ethergruppen, Estergruppen, OH-Gruppen und Carbonsäuregruppen aufweist.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer ersten Reaktionsstufe ein Gemisch enthaltend Komponente P1 und Komponente P2 mit einer Dicarbonsäure als Komponente S1 oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Dicarbonsäuren umgesetzt. Im letztgenannten Fall enthalten die im Gemisch vorliegenden Dicarbonsäuren die Komponenten S1, S2 usw. bis zu Sn, wobei "n" der Zahl der verschiedenen im Gemisch vorliegenden Dicarbonsäuren entspricht.

Als Komponente P1 wird ein cyclischer Ester mit mindestens zwei Estergruppen eingesetzt. Geeignete cyclische Ester sind Produkte aus der Veresterung von Dicarbonsäuren mit zweiwertigen Alkoholen, wobei die Veresterung nicht zum Aufbau einer Polymerkette führt, sondern durch intramolekularen Ringschluß einen cyclischen Ester bildet. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise aliphatische Dicarbonsäuren mit etwa 4 bis 20 C-Atomen, die linear oder verzweigt, sowie gesättigt oder ungesättigt sein können. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Propandicarbonsäure, Butandicarbonsäure (Bernsteinsäure), Pentandicarbonsäure (Glutarsäure), Hexandicarbonsäure (Adipinsäure), Heptandicarbonsäure, Octandicarbonsäure, Nonandicarbonsäure oder Decandicarbonsäure oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon. Ebenfalls geeignet sind die ungesättigten Dicarbonsäuren Maleinsäure, Fumarsäure, Äpfelsäure, Pentendicarbonsäure, Hexendicarbonsäure, Heptendicarbonsäure oder Octendicarbonsäure. Bei geeigneter Länge der Kohlenstoffkette kann die Dicarbonsäure auch zwei oder mehr Doppelbindungen aufweisen.

Ebenfalls geeignet sind aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon. Die aliphatischen Dicarbonsäuren können alleine oder im Gemisch mit einer oder mehreren aromatischen Dicarbonsäuren im cyclischen Ester vorliegen. Als Alkoholkomponenten liegen im cyclischen Ester in der Regel Alkandiole mit etwa 2 bis etwa 10 C-Atomen vor, die linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein können. Geeignete Alkandiole sind beispielsweise Ethandiol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,2-, -1,3 oder -1,4, Pentandiol-1,2-, -1,3, -1,4 oder -1,5, die isomeren Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Dekandiole oder 2,2-Dimethylpropandiol-1,3.

Die cyclischen Ester der Komponente P1 können als Alkoholkomponente beispielsweise auch Dirole aufweisen, die eine Ethergruppe aufweisen. Solche cyclischen Ester erhält man beispielsweise aus cyclenbildender Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Etheralkoholen, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol oder Butylenglykol oder deren gemischten Ethern.

Ebenfalls als Alkoholkomponente geeignet sind demnach Etheralkohole mit einer bis etwa 3 Ethergruppen und zwei OH-Gruppen. Hierzu zählen beispielsweise die durch Kondensation der obengenannten zweiwertigen Alkohole entstehenden Etherdirole. Die Etherdirole können dabei reine Etherdirole sein, d. h., durch Kondensation von nur einer Sorte von Alkoholen entstanden sein. Es können jedoch auch Etherdirole eingesetzt werden, die durch Kondensation verschiedener Alkohole erhältlich sind (gemischte Etherdirole). In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die cyclischen Ester der Komponente P1 als Alkoholkomponente Ethylenglykol oder Propylenglykol auf.

Die als Komponente P1 einsetzbaren cyclischen Ester weisen etwa 2 bis etwa 10 Estergruppen auf, in einer bevorzugten Ausführungsform etwa 2 bis etwa 6 Estergruppen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Komponente P1 ein cyclischer Ester aus einer linearen oder verzweigten aliphatischen Dicarbonsäure mit etwa 3 bis etwa 10 C-Atomen oder einem Gemisch aus zwei oder mehr solcher aliphatischen Dicarbonsäuren und einem linearen oder verzweigten aliphatischen Diol mit 2 bis etwa 10 C-Atomen oder einem Gemisch aus zwei oder mehr solcher aliphatischen Dirole eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die als Komponente P1 eingesetzten cyclischen Ester als Säurekomponente Glutarsäure, oder Adipinsäure und als Alkoholkomponente Ethandiol, Propandiol, Butandiol, Pentandiol, Ethylenglykol oder Propylenglykol oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon auf. Gute Ergebnisse lassen sich beispielsweise mit einem cyclischen Ester als Komponente P1 erzielen, der als Säurekomponente Adipinsäure und als Alkoholkomponente Ethandiol enthält.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Gemisch G enthält als Komponente P2 mindestens einen Alkohol mit mindestens zwei OH-Gruppen. Zum Einsatz als Komponente P2 geeignet sind alle oben genannten Alkohole mit zwei OH-Gruppen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente P2 ein Alkohol mit mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer Ethergruppe eingesetzt. Gute Ergebnisse lassen sich beispielsweise erzielen, wenn als Komponente P2 Ethylenglykol, Propylenglykol oder Butylenglykol oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt wird.

Ebenfalls als Komponente P2 einsetzbar sind Alkohole mit einer Funktionalität von 3 oder mehr, beispielsweise 4, 5 oder 6. Geeignete Alkohole sind beispielsweise Trimethylolpropan, Triethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Glucose und weitere Mono- oder Polysaccharide. Die genannten Alkohole können in Komponente P2 jeweils alleine oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon enthalten sein.

Die Komponente P2 kann beispielsweise einen der genannten zweiwertigen Alkohole alleine enthalten, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenso möglich, daß Komponente P2 ein Gemisch aus einem zweiwertigen Alkohol oder einem Gemisch aus zwei oder mehr zweiwertigen Alkoholen und einem höherwertigen Alkohol oder einem Gemisch aus zwei oder mehr höherwertigen Alkoholen enthält.

Das Gemisch G kann als Komponente P3 zusätzlich ein Polyester mit einem Molekulargewicht von weniger als 500 enthalten.

Der als Komponente P3 einsetzbare Polyester weist vorzugsweise zwei funktionelle Gruppen auf, d. h., er hat beispielsweise entweder zwei terminale Carboxylgruppen, zwei terminale OH-Gruppen oder eine terminale OH-Gruppe und eine terminale Carboxylgruppe. Als Komponente P3 einsetzbare Polyester sind durch übliche Polykondensationsmethoden aus Dicarbonsäuren und zweiwertigen Alkoholen erhältlich. Als Dicarbonsäuren eignen sich die bereits oben genannten Dicarbonsäuren, als zweiwertige Alkoholkomponente eignen sich die bereits oben genannten zweiwertigen Alkohole. Der Polyester kann dabei nur eine der genannten Dicarbonsäuren als Säurekomponente enthalten, kann jedoch ebenso gut ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Dicarbonsäuren als Säurekomponente im Polyester vorliegen. Ebenso kann der Polyester lediglich einen zweiwertigen Alkohol als Alkoholkomponente enthalten, ebenso gut ist es jedoch möglich, daß ein Polyester als Komponente P3 eingesetzt wird, der ein Gemisch aus zwei oder mehr der oben genannten zweiwertigen Alkohole als Alkoholkomponente aufweist. Gegebenenfalls kann der Polyester einen untergeordneten Anteil an höherwertigen Alkoholen aufweisen, wie sie bereits oben genannt wurden.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Polyester als Säurekomponente Adipinsäure, Glutarsäure oder Bernsteinsäure oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon auf, als Alkoholkomponente Ethandiol, Propandiol, Butandiol, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Butylenglykol oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon auf. Gute Ergebnisse lassen sich beispielsweise dann erzielen, wenn als Komponente P3 ein Polyester eingesetzt wird, der als Säurekomponente Adipinsäure und als Alkoholkomponente Ethandiol oder Ethylenglykol oder deren Gemisch aufweist.

Das Molekulargewicht der Polyester liegt vorzugsweise bei höchstens etwa 500 g/mol, insbesondere bei weniger als etwa 400 g/mol, beispielsweise bei weniger als 300 g/mol oder 250 g/mol.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Gemisch G etwa 20 bis etwa 80 Gew.-% der Komponente P1, etwa 20 bis etwa 80 Gew.-% der Komponente P2 und etwa 0 bis etwa 60 Gew.-% der Komponente P3. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Gemisch G etwa 20 bis etwa 40 Gew.-% Komponente P1, etwa 40 bis etwa 60 Gew.-% Komponente P2 und etwa 10 bis etwa 20 Gew.-% der Komponente P3.

Das Gemisch G wird in einer ersten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer Dicarbonsäure als Komponente S1 oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Dicarbonsäuren als Komponenten S1, S2, . . . Sn zu einem ersten Reaktionsprodukt umgesetzt, wobei "n" für die Zahl der insgesamt vorliegenden unterschiedlichen Dicarbonsäuren steht.

Als Dicarbonsäuren eignen sich die bereits oben angegebenen Dicarbonsäuren, in einer bevorzugten Ausführungsform werden als Dicarbonsäuren Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Phthalsäure oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt. Vorzugsweise wird das Gemisch G mit einem Dicarbonsäuregemisch aus mindestens zwei Komponenten S1 und S2 oder mindestens drei Komponenten S1, S2 und S3 umgesetzt. Gute Ergebnisse lassen sich beispielsweise dann erzielen, wenn als Komponente S1 Glutarsäure, als Komponente S2 Bernsteinsäure und als Komponente S3 Adipinsäure eingesetzt wird. Geeignete Dicarbonsäuregemische enthalten etwa 10 bis 80 Gew.-% der Komponente S1, 10 bis 80 Gew.-% der Komponente S2 und etwa 10 bis 80 Gew.-% der Komponente S3. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Dicarbonsäuregemisch etwa 30 bis etwa 60 Gew.-% der Komponente S1, etwa 5 bis etwa 40 Gew.-% der Komponente S2 und etwa 20 bis etwa 60 Gew.-% der Komponente S3. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Dicarbonsäuregemisch etwa 39 bis etwa 50 Gew.-% der Komponente S1, etwa 10 bis etwa 24 Gew.-% der Komponente S2 und etwa 29 bis etwa 45 Gew.-% der Komponente S3.

Die Säurezahl des Dicarbonsäuregemischs beträgt etwa 800 bis 900 mg KOH/g, insbesondere etwa 830 bis etwa 870 mg KOH/g.

Das Gemisch G wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens mit der Dicarbonsäurekomponente zu einem ersten Reaktionsprodukt umgesetzt.

Die Umsetzung des Gemischs G mit dem Dicarbonsäuregemisch verläuft in der ersten Reaktionsstufe vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre und bei Temperaturen von etwa 140 bis etwa 250°C, vorzugsweise bei etwa 160 bis etwa 240°C. Gegebenenfalls kann die Umsetzung in Gegenwart von Katalysatoren oder Lösemitteln ablaufen. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Titan oder Zinn enthaltende Veresterungskatalysatoren. Geeignet sind beispielsweise n-Butyltitanat oder Zinn-II-isooctat. Weitere geeignete Katalysatoren sind dem Fachmann aus der Fachliteratur für Polyesterherstellung (Polykondensationsreaktionen) bekannt. Die Reaktion kann unter Normaldruck durchgeführt werden, gegebenenfalls wird unter vermindertem Druck von mindestens etwa 2 mbar, beispielsweise bei bis zu etwa 10 mbar gearbeitet. Die Polykondensationsreaktion der ersten Reaktionsstufe wird in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung so geführt, daß das erste Reaktionsprodukt eine Säurezahl von etwa 10 bis etwa 250 mg KOH/g, beispielsweise etwa 20 bis etwa 200 mg KOH/g aufweist.

Die Umsetzung des Gemischs G mit der Dicarbonsäurekomponente wird so geführt, daß das erste Reaktionsprodukt

noch Carboxylgruppen aufweist. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt die Hydroxylzahl des ersten Reaktionsprodukts etwa 10 bis etwa 200 mg KOH/g, beispielsweise etwa 20 bis etwa 175 mg KOH/g. Die Säurezahl beträgt etwa 10 bis etwa 100 mg KOH/g, beispielsweise etwa 15 bis etwa 95 mg KOH/g.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt das Verhältnis von Carboxylgruppen zu OH-Gruppen im ersten Reaktionsprodukt etwa 10 zu 1 bis etwa 1 zu 10.

Wenn das erste Reaktionsprodukt zur Herstellung eines carboxylgruppenhaltigen zweiten Reaktionsproduktes (carboxylgruppenhaltiges Polyetheresterpolyol) eingesetzt werden soll, wird die Polykondensation in der ersten Reaktionsstufe vorzugsweise bei einer Säurezahl von etwa 90 bis etwa 250 mg KOH/g, beispielsweise bei etwa 100 bis etwa 200 mg KOH/g beendet.

Das erste Reaktionsprodukt wird anschließend in einer zweiten Reaktionsstufe mit einem Alkylenoxid mit 2 bis etwa 10 C-Atomen oder einem Gemisch aus zwei oder mehr solcher Alkylenoxide zu einem zweiten Reaktionsprodukt umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt nach üblichen Methoden, wie sie in der organischen Chemie für Umsetzungen mit Alkylenoxiden üblicherweise gewählt werden. Als Alkylenoxide eignen sich beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und deren höhere Homologe mit bis zu 10 C-Atomen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird bei der Umsetzung zum zweiten Reaktionsprodukt Ethylenoxid eingesetzt.

Die Umsetzung des ersten Reaktionsprodukts mit dem Alkylenoxid kann beispielsweise so geführt werden, daß das zweite Reaktionsprodukt im wesentlichen keine Carboxylgruppen mehr enthält, d. h., die Umsetzung mit dem Alkylenoxid wird erst nach einer im wesentlichen vollständigen Umsetzung aller im ersten Reaktionsprodukt vorliegenden Carboxylgruppen, mit dem Alkylenoxid oder den Alkylenoxiden abgebrochen.

Unter einer "im wesentlichen vollständigen Umsetzung" wird dabei eine Umsetzung verstanden, bei der nach Anschluß der Umsetzung das Verhältnis von OH-Gruppen zu Carboxylgruppen im zweiten Reaktionsprodukt mindestens etwa 100 beträgt. Vorzugsweise wird eine "im wesentlichen vollständige Umsetzung" im Rahmen der vorliegenden Erfindung bis zu einem Verhältnis von OH-Gruppen zu Carboxylgruppen im zweiten Reaktionsprodukt von mindestens etwa 1000 oder etwa 10.000 geführt.

Die Umsetzung des ersten Reaktionsprodukts mit dem Alkylenoxid kann in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung so geführt werden, daß das zweite Reaktionsprodukt noch Carboxylgruppen enthält. Das Verhältnis von Carboxylgruppen zu OH-Gruppen im zweiten Reaktionsprodukt beträgt dabei vorzugsweise etwa 1 bis weniger als etwa 100, beispielsweise etwa 1 bis etwa 90 oder darunter, beispielsweise bis zu etwa 80, 70, 60, 50, 40 oder weniger.

Solche carboxylgruppenhaltigen Polyetheresterpolyole zeigen beispielsweise in einer Anwendung zur Herstellung von Montageschäumen ein ausgezeichnetes Aushärtungsverhalten. Zudem entsteht bei der Umsetzung solcher Polyetheresterpolyole mit Isocyanaten CO₂, das beispielsweise als zusätzliches Treibgas wirkt, wenn die Umsetzung in einer geschlossenen Kartusche vorgenommen wird.

Die zweite Reaktionsstufe, d. h., die Umsetzung mit dem Alkylenoxid mit 2 bis etwa 10 C-Atomen oder einem Gemisch aus zwei oder mehr solcher Alkylenoxide zu einem zweiten Reaktionsprodukt, kann direkt im Anschluß an die erste Reaktionsstufe erfolgen. Wird in der ersten Reaktionsstufe bereits ein geeignetes Reaktionsgefäß eingesetzt, so kann die zweite Reaktionsstufe direkt im Anschluß an die erste Reaktionsstufe vorgenommen werden, ohne daß das erste Reaktionsprodukt in ein anderes Gefäß umgefüllt werden muß. Es ist jedoch ebenfalls möglich, das erste Reaktionsprodukt nach der Fertigstellung der ersten Reaktionsstufe zu lagern oder umzufüllen und zu lagern, und die zweite Reaktionsstufe erst zu einem späteren Zeitpunkt durchzuführen.

Die Alkoxylierung des ersten Reaktionsproduktes in der zweiten Reaktionsstufe zum zweiten Reaktionsprodukt wird vorzugsweise bei Temperaturen von etwa 90 bis etwa 150°C, beispielsweise bei etwa 95 bis etwa 140°C in einem Druckreaktor bei einem Druck von etwa 1 bis etwa 12 bar, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 10 bar oder etwa 6 bis etwa 10 bar durchgeführt.

Wenn als zweites Reaktionsprodukt ein carboxylgruppenhaltiges Polyetheresterpolyol erhalten werden soll, so empfiehlt es sich, die Reaktionsbedingungen etwa weniger drastisch zu wählen, beispielsweise die Alkoxylierung bei etwa 4 bis etwa 6 bar durchzuführen.

Die Dauer der Alkoxylierungsreaktion beträgt etwa 1 bis etwa 10 Stunden, beispielsweise etwa 2 bis etwa 8 Stunden. Wenn die Alkoxylierungsreaktion beendet ist, d. h., das gesamte in den Reaktor eingebrachte Alkylenoxid verbraucht ist, so kann im Anschluß eine Nachreaktion erfolgen und hierzu wird das gesamte Reaktionsgemisch noch für eine Zeitdauer von etwa 2 bis etwa 6 Stunden bei einer Temperatur von etwa 110 bis etwa 120°C gehalten wird. Wenn das zweite Reaktionsprodukt Carboxylgruppen aufweisen soll, so wird die Dauer der Nachreaktion vorzugsweise auf eine Obergrenze von etwa 3 bis etwa 3,5 Stunden beschränkt.

Die Alkoxylierungsreaktion kann in Gegenwart der üblichen Alkoxylierungskatalysatoren durchgeführt werden, beispielsweise in Gegenwart von Alkalihydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder Alkali-Alkoholaten, wie Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat. Ebenfalls geeignet sind kationische Katalysatoren wie Antimonpentachlorid, Bortrifluoridetherat oder Bleicherde. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Alkoxylierungsreaktion jedoch ohne Einsatz von Katalysatoren durchgeführt. In der Regel läuft die Alkoxylierungsreaktion autokatalytisch ab, was auf die im ersten Reaktionsprodukt vorliegenden Carboxylgruppen zurückzuführen ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Polyetheresterpolyol, das gemäß einer Ausführungsform der vorstehenden Beschreibung hergestellt wurde.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die oben beschriebenen, erfindungsgemäßen Polyetheresterpolyole zu Polyurethanpräpolymeren umgesetzt. Hierzu wird eine Polyolkomponente (Komponente A), enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes Polyurethanpräpolymere oder ein Gemisch aus zwei oder mehr erfindungsgemäßen Polyurethanpräpolymeren, mit mindestens einem difunktionellen Isocyanat zur Reaktion gebracht.

Gegenstand der Erfindung ist demnach auch ein Polyurethanpräpolymere, erhältlich durch Umsetzung einer

c) Polyolkomponente (Komponente A), mindestens enthaltend ein erfindungsgemäßes Polyetheresterpolyol und

d) mindestens einem difunktionellen Isocyanat (Komponente B).

Die Komponente A enthält demnach mindestens ein erfindungsgemäßes Polyetheresterpolyol oder ein Gemisch aus zwei oder mehr erfindungsgemäßen Polyetheresterpolyolen. Gegebenenfalls kann die Komponente A jedoch zusätzlich noch ein oder mehrere weitere Polyole enthalten.

Zu den weiteren Polyolen zählen beispielsweise die bereits oben genannten niedermolekularen Alkohole mit einer Funktionalität von mindestens 2. Ebenfalls als weitere Polyole einsetzbar sind Polyether, wie sie aus der Umsetzung der oben genannten Alkohole mit einer Funktionalität von mindestens 2 mit Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen erhältlich sind. Weiterhin können Polyester als weitere Polyole eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als weitere Polyole Polyether eingesetzt, wie sie durch Umsetzung eines mindestens trifunktionellen Alkohols oder eines Gemischs aus mindestens einem trifunktionellen Alkohol und mindestens einem weiteren trifunktionellen oder höherfunktionellen Alkohol mit mindestens einem Alkylenoxid mit 2 oder 3 C-Atomen erhältlich sind. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als weitere Polyole einsetzbaren Polyole weisen eine Hydroxylzahl von mindestens etwa 20 bis zu etwa 600 auf. Beispiele für geeignete weitere Polyole sind das Umsetzungsprodukt von Glycerin mit einem Gemisch aus Ethylenoxid und Propylenoxid, das etwa eine Hydroxylzahl von 35 mg KOH/g aufweist oder das Umsetzungsprodukt eines Gemischs aus Saccharose und Pentaerythrit mit Propylenoxid, das eine Hydroxylzahl von etwa 410 mg KOH/g aufweist.

Für die Synthese der Präpolymeren wird eine Polyolkomponente, mindestens enthaltend ein erfindungsgemäßes Polyetheresterpolyol oder ein Gemisch aus zwei oder mehr erfindungsgemäßen Polyetheresterpolyolen mit mindestens einem difunktionellen Isocyanat (Polyisocyanat) umgesetzt. Hierbei wird die molare Menge der Isocyanatgruppen (NCO-Gruppen) der Polyisocyanate in einem Überschuß zu den Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) der Polyetheresterpolyole eingesetzt, so daß das Präpolymere endständige Isocyanatgruppen aufweist. Im allgemeinen weisen die Präpolymeren einen Gehalt an freien NCO-Gruppen von etwa 6 bis etwa 18 Gew.-%, bevorzugt etwa 8 bis etwa 16 Gew.-%, auf.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanpräpolymeren, bei dem eine Polyolkomponente (Komponente A), mindestens enthaltend ein erfindungsgemäßes Polyetheresterpolyol oder ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyetheresterpolyol und mindestens ein mindestens difunktionelles Isocyanat (Komponente B) miteinander umgesetzt werden.

Als mindestens difunktionelle Isocyanate kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und insbesondere aromatische Diisocyanate in Betracht. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: aliphatische Diisocyanate mit 4 bis etwa 10 C-Atomen, beispielsweise Ethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Butylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat-1,6 (HDI), 2-Methylpentamethylendiisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylendiisocyanat-1,4 oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Diisocyanate, cycloaliphatische Diisocyanate, wie 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 1,4-Cyclohexandiisocyanat, 1-Methyl-2,4- und -2,6-cyclohexandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-,2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (MDI-H₁₂) sowie die entsprechenden Isomerengemische. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden aromatische Diisocyanate als Komponente B eingesetzt, beispielsweise 1,5-Naphtylen-diisocyanat (1,5-NDI), 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI) sowie deren Gemische, 2,4'-,2,2'-, und vorzugsweise 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) sowie Mischungen aus mindestens zwei dieser Isomeren, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate (Polymer-MDI, PMDI) mit zwei oder mehr aromatischen Systemen, Mischungen aus 2,4'-, 2,2'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI), Mischungen aus Roh-MDI und Toluylen-diisocyanaten, Polyphenylpolyisocyanate, urethanmodifizierte, flüssige 4,4'- oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanate oder deren Gemische, und 4,4'-Diisocyanato-diphenylethan-(1,2). In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Mischung enthaltend 2,4'-, 2,2'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanate und Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanate mit einem Gehalt von mindestens 60 Gew.-% an Diphenylmethandiisocyanaten als Komponente B eingesetzt. Beispielsweise kann ein Rohprodukt aus der MDI-Synthese diese Spezifikation aufweisen.

Als Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen NCO-Gruppen der Diisocyanate und den Hydroxylgruppen der Komponente A beschleunigen, können alle nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen stark basischen Amide wie beispielsweise 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tris-(dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazine, z. B. Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin und bevorzugt die üblichen tertiären Amine, z. B. Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Ethyl-, N-Methyl-, N-Cyclohexylmorpholin, Dimethylcyclohexylamin, Dimorpholinodiethylether, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, 1-Azabicyclo[3,3,0]octan, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyldiaminoethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N,N'-Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, Di-(4-N,N-dimethylaminocyclohexyl)-methan und dergleichen, sowie organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z. B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z. B. Zinn-(II)-Salze von organischen Carbonsäuren, beispielsweise Zinn-(II)-diacetat, das Zinn-(II)-Salz der 2-Ethylhexansäure (Zinn-(II)-octoat), Zinn-(II)-dilaurat oder die Dialkylzinn-(IV)-Salze von organischen Carbonsäuren, wie z. B. Dibutylzinn-(IV)-diacetat, Dibutylzinn-(IV)-dilaurat, Dibutylzinn-(IV)-maleat oder Dioctylzinn-(IV)-diacetat oder dergleichen, sowie Dibutylzinn-(IV)-dimercaptid oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Katalysatoren sowie synergistisch wirkende Kombinationen aus stark basischen Aminen und organischen Metallverbindungen eingesetzt werden. Die Katalysatoren können in üblichen Mengen, beispielsweise etwa 0,002 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyalkohole, verwendet werden.

Die Präpolymeren finden bevorzugt Verwendung in Einkomponentenmischungen zur Herstellung von Polyurethanschäumen, die zusätzlich zu den Präpolymeren beispielsweise Treibmittel und gegebenenfalls Katalysatoren, Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthalten können.

Als Treibmittel können allgemein bekannte Treibmittel, wie z. B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40 bis 120°C besitzen, Gase oder flüssige Treibmittel einzeln oder im Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid, Alkane oder Cycloalkane wie Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, Pen-

tan oder Cyclopentan, Ether wie Diethylether, Methylisobutylether oder Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Dichlorfluormethan, Monofluortrichlormethan, Trifluortrichlorethan oder teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie Trifluormethan, 1,1-Dichlor-1-fluorethan, Monochlortetrafluorethan, Monochlordifluorethan, Difluorethan, Dichloridfluorethan, Pentafluorethan, Tetrafluorethan, Dichlormonofluorethan oder Gemische, die mindestens zwei der beispielhaft genannten Treibmittel enthalten.

Das Treibmittel oder das Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Treibmittel wird üblicherweise in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Präpolymers, zugegeben.

Als Hilfs- und Zusatzstoffe können beispielsweise allgemein bekannte oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, z. B. Siloxan-oxyalkylen-copolymere, Zellregler, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsverzögerer, Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Pigmentstabilisatoren, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, Farbstoffe, anorganische oder organische Füllstoffe oder deren Gemische, Verstärkungsmittel oder Weichmacher verwendet werden.

Nähere Angaben über die oben genannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J. H. Saunders und K. C. Frisch "High Polymers", Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, dem "Kunststoff-Handbuch", Band 7, Polyurethane, 3. Auflage, 1993, herausgegeben von G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München oder der DE-OS 29 01 774 zu entnehmen, deren Inhalt Bestandteil der Offenbarung des vorliegenden Textes ist.

Die Herstellung von Einkomponentenmischungen sowie deren Schäumen aus Druckbehältern, z. B. Aerosoldosen, die je nach Anwendungsform mit unterschiedlichen Ventilen versehen sind und die NCO-terminierten Präpolymere sowie Treibmittel, Katalysatoren und gegebenenfalls weitere Zusätze enthalten, ist bekannt. So kann z. B. ein Gemisch, aus Komponente A und gegebenenfalls Katalysatoren sowie gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffen, mit der Komponente B, gegebenenfalls im Gemisch mit Hilfs- und Zusatzstoffen, einzeln oder als Gemisch über eine geeignete Dosieranlage in einem gewünschten Verhältnis mit einem Überschuß an NCO-Gruppen über die OH-Gruppen in Druckbehälter, beispielsweise in Aerosoldosen (Kartuschen), gefüllt werden. Die so mit dem Reaktionsgemisch gefüllten Behälter durchlaufen eine Verschlusseinrichtung, wobei die Behälter mit Ventilen zum Austragen der Einkomponentenmischung versehen und anschließend mit Treibmitteln aufgefüllt werden. In einer Taumel- oder Schüttelanlage werden die Bestandteile, d. h., das sich aus Komponente A und Komponente B bildende Präpolymere, das Treibmittel sowie gegebenenfalls die Katalysatoren und Hilfs- und Zusatzstoffe intensiv miteinander vermischt. Alternativ können die Komponente A und die Komponente B gegebenenfalls mit Katalysatoren und Hilfs- und Zusatzstoffen, z. B. in einem geschlossenen Reaktor mit Rühr- und Temperiereinrichtungen unter intensivem Vermischen zur Reaktion gebracht werden, und anschließend das entstandene Präpolymere in einen Druckbehälter, beispielsweise eine Aerosoldose gefüllt und entsprechend der obigen Ausführung zu der fertigen Einkomponentenmischung verarbeitet werden.

Verwendung findet die erfindungsgemäße Einkomponentenmischung vor allem zur Herstellung von Füll- und Montageschaum im Bauwesen und Handwerk. Z. B. kann der mit der Einkomponentenmischung hergestellte Schaum als Füllmaterial für bautechnisch bedingte Hohlräume der Mauerdurchbrüche, z. B. bei Rohrinstallationen oder als Material zur Wärmedämmung eingesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polyesteretherpolyols oder eines nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetheresterpolyols zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungsmitteln, Klebstoffen, Schaumstoffen, Formkörpern, Montageschäumen oder Dichtstoffe, beispielsweise Fugendichtstoffe.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung zur Herstellung eines Montageschaums, enthaltend ein erfindungsgemäßes Polyurethanpräpolymere und mindestens ein Treibgas.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiele

Ausführungsbeispiel 1

Synthese von Polyetheresterpolyolen mit Carbonsäuregruppen (Polyetheresterpolyole 1 bis 4)

1.1 Synthese des carboxylgruppenhaltigen Estervorkondensats und dessen partielle Alkoxylierung

Synthese des carboxylgruppenhaltigen Estervorkondensates 1:

In einem Rührreaktor, ausgestattet mit Mantelheizung, Stickstoffanschluß und Temperaturmeßeinrichtungen werden 3.800 g eines Destillats auf Basis cyclischer Ester (Cyclendestillat), bestehend aus 33 Gew.-% Diethylenadipat, 51 Gew.-% Diethlenglykol und 16 Gew.-% niederen Oligomeren aus Diethlenglykol und Adipinsäure mit 2.750 g eines Dicarbonsäuregemisches, zusammengesetzt aus 47 Gew.-% Glutarsäure, 17 Gew.-% Bernsteinsäure und 36 Gew.-% Adipinsäure versetzt und auf eine Temperatur von 180°C aufgeheizt. Bei dieser Reaktionstemperatur werden aus dem Gemisch 420 ml Wasser unter Normaldruck entfernt. Das entstandene Polykondensat weist folgende Kennwerte auf:

Hydroxylzahl: 99 mg KOH/g

Säurezahl: 87 mg KOH/g

Viskosität bei 25°C: 1.470 mPa · s

Partielle Alkoxylierung des carboxylgruppenhaltigen Estervorkondensats:

In einem 2-Liter-Autoklaven mit Rührwerk, Stickstoffanschluß, Temperatur- und Druckmeßeinrichtung, sowie Heizung und Kühlung werden 1.000 g des oben genannten Estervorkondensates 1 vorgelegt und auf 110°C erhitzt. Es werden 220 g Ethylenoxid zudosiert, wobei die Reaktionstemperatur bei 110 bis 118°C gehalten wird und der Druck bei 1,1 bis 6,2 bar liegt. Nach Beendigung der Alkoxylierung folgt eine Nachreaktion von 3 Stunden bei 115°C. Anschließend wird das Rohprodukt vakuumdestilliert. Das erhaltene Polyetheresterpolyol besitzt folgende Kennwerte:

DE 198 58 104 A 1

Hydroxylzahl: 170 mg KOH/g
Säurezahl: 19,2 mg KOH/g
Wassergehalt: 0,07%
Viskosität bei 25°C: 670 mPa · s

- 5 und erhält in der weiteren Beschreibung die Bezeichnung Polyetheresterpolyol 1.

1.2. Polyetheresterpolyol 2

Synthese des carboxylgruppenhaltigen Estervorkondensats 2:

- 10 In einem Rührreaktor, ausgestattet mit Mantelheizung, Stickstoffanschluß und Temperaturmeßeinrichtungen werden 1.610 g eines Destillats auf Basis cyclischer Ester (Cyclendestillat), bestehend aus 32 Gew.-% Diethylenadipat, 51 Gew.-% Diethylenglykol und 17 Gew.-% niederen Oligomeren aus Diethylenglykol und Adipinsäure mit 1.350 g eines Dicarbonsäuregemisches, zusammengesetzt aus 47 Gew.-% Glutarsäure, 21 Gew.-% Bernsteinsäure und 32 Gew.-% Adipinsäure, versetzt und auf eine Temperatur von 180°C aufgeheizt. Bei dieser Reaktionstemperatur werden aus dem Gemisch
15 360 ml Wasser unter Normaldruck entfernt. Das entstandene Polykondensat weist folgende Kennwerte auf:

Hydroxylzahl: 23,8 mg KOH/g
Säurezahl: 79,7 mg KOH/g
Viskosität bei 25°C: 5.990 mPa · s

Partielle Alkoxylierung des carboxylgruppenhaltigen Estervorkondensats:

- 20 In einem 2-Liter-Autoklaven mit Rührwerk, Stickstoffanschluß, Temperatur- und Druckmeßeinrichtung, sowie Heizung und Kühlung werden 1.000 g des oben genannten Estervorkondensates 2 vorgelegt und auf 110°C erhitzt. Es werden 75 g Ethylenoxid zudosiert, wobei die Reaktionstemperatur bei 110 bis 115°C gehalten wird und der Druck bei 1,2 bis 7,6 bar liegt. Nach Beendigung der Alkoxylierung folgt eine Nachreaktion von 4 Stunden bei 112°C. Anschließend, wird das Rohprodukt vakuumdestilliert. Das erhaltene Polyetheresterpolyol besitzt folgende Kennwerte:

- 25 Hydroxylzahl: 75,9 mg KOH/g
Säurezahl: 36,7 mg KOH/g
Wassergehalt: 0,06%
Viskosität bei 25°C: 600 mPa · s

und erhält in der weiteren Beschreibung die Bezeichnung Polyetheresterpolyol 2.

30

1.3 Polyetheresterpolyol 3

Synthese des carboxylgruppenhaltigen Estervorkondensats 3:

- In einem Rührreaktor, ausgestattet mit Mantelheizung, Stickstoffanschluß und Temperaturmeßeinrichtungen werden
35 3.810 g eines Destillats auf Basis cyclischer Ester (Cyclendestillat), bestehend aus 34 Gew.-% Diethylenadipat, 51 Gew.-% Diethylenglykol und 15 Gew.-% niederen Oligomeren aus Diethylenglykol und Adipinsäure mit 2.575 g eines Dicarbonsäuregemisches, zusammengesetzt aus 47 Gew.-% Glutarsäure, 17 Gew.-% Bernsteinsäure und 36 Gew.-% Adipinsäure, versetzt und auf eine Temperatur von 180°C aufgeheizt. Bei dieser Reaktionstemperatur werden aus dem Gemisch 420 ml Destillat unter Normaldruck entfernt. Das entstandene Polykondensat weist folgende Kennwerte auf:

- 40 Hydroxylzahl: 84,3 mg KOH/g
Säurezahl: 90,3 mg KOH/g
Viskosität bei 25°C: 1.470 mPa · s

Partielle Alkoxylierung des carboxylgruppenhaltigen Estervorkondensats:

- 45 In einem 2-Liter-Autoklaven mit Rührwerk, Stickstoffanschluß, Temperatur- und Druckmeßeinrichtung, sowie Heizung und Kühlung werden 1.000 g des oben genannten Esterkondensates 3 vorgelegt und auf 110°C erhitzt. Es werden 200 g Ethylenoxid zudosiert, wobei die Reaktionstemperatur bei 63 bis 73°C gehalten wird und der Druck bei 1,1 bis 5,2 bar liegt. Nach Beendigung der Alkoxylierung folgt eine Nachreaktion von 6 Stunden bei 70°C. Anschließend wird das Rohprodukt vakuumdestilliert. Das erhaltene Polyetheresterpolyol besitzt folgende Kennwerte:

- 50 Hydroxylzahl: 109 mg KOH/g
Säurezahl: 16,6 mg KOH/g
Wassergehalt: 0,04%
Viskosität bei 25°C: 890 mPa · s

und erhält in der weiteren Beschreibung die Bezeichnung Polyetheresterpolyol 3.

55

1.4 Polyetheresterpolyol 4 (Herstellung in nur einem Reaktor)

- In einem 2-Liter-Autoklaven mit Rührwerk, Stickstoffanschluß, Temperatur- und Druckmeßeinrichtung, sowie Heizung und Kühlung werden 450 g Dicarbonsäuregemisch der Zusammensetzung 47 Gew.-% Glutarsäure, 17 Gew.-% Bernsteinsäure und 36 Gew.-% Adipinsäure vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Anschließend werden 600 g Cyclendestillat, bestehend aus 33 Gew.-% Diethylenadipat, 51 Gew.-% Diethylenglykol und 16 Gew.-% niedere Oligomere aus Diethylenglykol und Adipinsäure zugegeben. Unter Stickstoffbeschleierung erfolgt bei 120°C die Kondensationsreaktion. Nach 3 Stunden ist die Kondensatbildung beendet und eine Säurezahl von 225 mg KOH/g erreicht. Dem Kondensat werden bei 110°C 360 g Ethylenoxid zudosiert und die Temperatur bei 112°C bis 115°C gehalten bei einem Druck von 1,4 bis 7,6 bar. Nach 5 Stunden Nachreaktion bei dieser Temperatur wird das Rohprodukt vakuumdestilliert. Das erhaltene
65 Polyetheresterpolyol 4 besitzt folgende Kennwerte:

Hydroxylzahl: 72 mg KOH/g
Säurezahl: 21,3 mg KOH/g
Wassergehalt: 0,06%

DE 198 58 104 A 1

Viskosität bei 25°C: 410 mPa · s

und erhält in der weiteren Beschreibung die Bezeichnung Polyetheresterpolyol 4.

Als Ergebnis der Ausführungen nach Ausführungsbeispiel 1 stehen für die weitere Verwendung folgende erfindungsgemäße carboxylgruppenhaltige Polyetheresterpolyole 1 bis 4 zur Verfügung:

	Hydroxylzahl (mgKOH/g)	Säurezahl (mgKOH/g)	Wassergehalt (%)	Viskosität (mPa·s)
Carboxylgruppenhaltiges Polyetheresterpolyol 1	170	19,2	0,07	670
Carboxylgruppenhaltiges Polyetheresterpolyol 2	75,9	36,7	0,06	600
Carboxylgruppenhaltiges Polyetheresterpolyol 3	109	16,6	0,04	890
Carboxylgruppenhaltiges Polyetheresterpolyol 4	72	21,3	0,06	410

2. Ausführungsbeispiel 2

Herstellung von carboxylgruppenhaltigen Polyetheresterpolyolen nach Ausführungsbeispiel 1 enthaltenden Gemischen (Polyolkomponenten) und Fertigung von NCO-terminierten Einkomponentenmischungen unter Verwendung der genannten Polyetheresterpolyole (Aerosoldosen 1 bis 4)

2.1 Aerosoldose 1

Fertigung der Polyolkomponente 1:

In einem Mischbehälter werden nacheinander 280 g des Polyetheresterpolyols 1 nach Ausführungsbeispiel 1, 30 g eines Polyethers auf Basis Saccharose/Pentaerythrit/Propylenoxid mit einer OH-Zahl von 410 mg KOH/g, 612 g eines Polyethers auf Basis Glycerin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einer OH-Zahl von 35 mg KOH/g, 40 g eines Polyethylenglykols Molekulargewicht 600 g/mol, 25 g eines Siloxan-oxyalkylen-copolymeren als Schaumstabilisator, 8 g Dimorpholinodiethylether und 5 g Butandiol 1,4 eingewogen und durch nachfolgende gründliche Durchmischung zu einer Polyolkomponente 1 homogenisiert.

Fertigung der Aerosoldose 1:

264 g der oben beschriebenen Polyolkomponente 1 werden in einer 1-Liter-Aerosoldose eingefüllt. Nach Zugabe von 397 g eines Rohprodukts des 4,4 Diphenylmethandiisocyanats wird die Aerosoldose mit einem Pistolenventil verschlossen. Sofort nach Verschließen werden durch das Ventil mittels einer Gasdosiervorrichtung nacheinander 48 g Dimethylether, 96 g Tetrafluorethan und 21 g eines aus 80% Butan und 20% Propan bestehenden Gasgemisches in die Aerosoldose gefüllt. Nach Dosierung jedes Einzelgases bzw. des Gasgemisches wird der Inhalt der Aerosoldose durch intensives Schütteln homogenisiert. Durch Reaktion entstehen in dieser Aerosoldose zusätzlich 1,1 g CO₂ als Zusatztreibgas. Nach 24 Stunden Wärmelagerung bei 50°C ist die Präpolymerreaktion soweit abgeschlossen, daß die Aerosoldose zur Herstellung des erfindungsgemäßen Schaumes geeignet ist.

2.2 Aerosoldose 2

Fertigung der Polyolkomponente 2:

In einem Mischbehälter werden nacheinander 647 g des Polyetheresterpolyols 2 nach Ausführungsbeispiel 1, 40 g eines Polyethers auf Basis Saccharose/Pentaerythrit/Propylenoxid mit einer OH-Zahl von 410 mg KOH/g, 220 g eines Polyethers auf Basis Glycerin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einer OH-Zahl von 35 mg KOH/g, 50 g eines Polyethylenglykols mit einem Molekulargewicht von etwa 600 g/mol, 25 g eines Siloxan-oxyalkylen-copolymeren als Schaumstabilisator, 8 g Dimorpholinodiethylether und 10 g Butandiol 1,4 eingewogen und durch nachfolgende gründliche Durchmischung zu einer Polyolkomponente 2 homogenisiert.

Fertigung der Aerosoldose 2:

261 g der oben beschriebenen Polyolkomponente 2 werden in einer 1-Liter-Aerosoldose eingefüllt. Nach Zugabe von 392 g eines Rohprodukts des 4,4 Diphenylmethandiisocyanats wird die Aerosoldose mit einem Pistolenventil verschlossen. Sofort nach Verschließen werden durch das Ventil mittels einer Gasdosiervorrichtung nacheinander 49 g Dimethylether, 99 g Tetrafluorethan und 20 g eines aus 80% Butan und 20% Propan bestehenden Gasgemisches in die Aerosoldose gefüllt. Nach Dosierung jedes Einzelgases bzw. des Gasgemisches wird der Inhalt der Aerosoldose durch intensives Schütteln homogenisiert. Durch Reaktion entstehen in dieser Aerosoldose zusätzlich 4,8 g CO₂ als Zusatztreibgas. Nach 24 Stunden Wärmelagerung bei 50°C ist die Präpolymerreaktion soweit abgeschlossen, daß die Aerosoldose zur Herstellung des erfindungsgemäßen Schaumes geeignet ist.

lung des erfindungsgemäßen Schaumes geeignet ist.

2.3 Aerosoldose 3

5 Fertigung der Polyolkomponente 3:

In einem Mischbehälter werden nacheinander 462 g des Polyetheresterpolyols 3 nach Ausführungsbeispiel 1, 30 g eines Polyethers auf Basis Saccharose/Pentaerythrit/Propylenoxid mit einer OH-Zahl von 410 mg KOH/g, 427 g eines Polyethers auf Basis Glycerin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einer OH-Zahl von 35 mg KOH/g, 40 g eines Polyethylenglykols Molekulargewicht 600 g/mol, 25 g eines Siloxan-oxyalkylen-copolymeren als Schaumstabilisator, 8 g Dimorpholinodithylether und 8 g Butandiol 1,4 eingewogen und durch nachfolgende gründliche Durchmischung zu einer Polyolkomponente 3 homogenisiert.

10 Fertigung der Aerosoldose 3:

261 g der oben beschriebenen Polyolkomponente 3 werden in einer 1-Liter-Aerosoldose eingefüllt. Nach Zugabe von 392 g eines Rohprodukts des 4,4 Diphenylmethandiisocyanats (Roh-MDI) wird die Aerosoldose mit einem Pistolenventil verschlossen. Sofort nach Verschließen werden durch das Ventil mittels einer Gasdosiervorrichtung nacheinander 49 g Dimethylether, 99 g Tetrafluorethan und 19 g eines aus 80% Butan und 20% Propan bestehenden Gasgemisches in die Aerosoldose gefüllt. Nach Dosierung jedes Einzelgases bzw. des Gasgemisches wird der Inhalt der Aerosoldose durch intensives Schütteln homogenisiert. Durch Reaktion entstehen in dieser Aerosoldose zusätzlich 1,6 g CO₂ als Zusatztreibgas. Nach 24 Stunden Wärmelagerung bei 50°C ist die Präpolymerreaktion soweit abgeschlossen, daß die Aerosoldose zur Herstellung des erfindungsgemäßen Schaumes geeignet ist.

2.4 Aerosoldose 4

Fertigung der Polyolkomponente 4:

25 In einem Mischbehälter werden nacheinander 597 g des Polyetheresterpolyols 4 nach Ausführungsbeispiel 1, 40 g eines Polyethers auf Basis Saccharose/Pentaerythrit/Propylenoxid mit einer OH-Zahl von 410 mg KOH/g, 260 g eines Polyethers auf Basis Glycerin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einer OH-Zahl von 35 mg KOH/g, 50 g eines Polyethylenglykols Molekulargewicht 600 g/mol, 25 g eines Siloxan-oxyalkylen-copolymeren als Schaumstabilisator, 8 g Dimorpholinodithylether, 10 g Butandiol 1,4 und 10 g 4-Methyl-4-hydroxy-pentan-2-on eingewogen und durch nachfolgende gründliche Durchmischung zu einer Polyolkomponente 4 homogenisiert.

30 Fertigung der Aerosoldose 4:

264 g der oben beschriebenen Polyolkomponente 4 werden in einer 1-Liter-Aerosoldose eingefüllt. Nach Zugabe von 397 g eines Rohprodukts des 4,4 Diphenylmethandiisocyanats (Roh-MDI) wird die Aerosoldose mit einem Pistolenventil verschlossen. Sofort nach Verschließen werden durch das Ventil mittels einer Gasdosiervorrichtung nacheinander 48 g Dimethylether, 96 g Tetrafluorethan und 21 g eines aus 80% Butan und 20% Propan bestehenden Gasgemisches in die Aerosoldose gefüllt. Nach Dosierung jedes Einzelgases bzw. des Gasgemisches wird der Inhalt der Aerosoldose durch intensives Schütteln homogenisiert. Durch Reaktion entstehen in dieser Aerosoldose zusätzlich 2,6 g CO₂ als Zusatztreibgas. Nach 24 Stunden Wärmelagerung bei 50°C ist die Präpolymerreaktion soweit abgeschlossen, daß die Aerosoldose zur Herstellung des erfindungsgemäßen Schaumes geeignet ist.

3. Ausführungsbeispiel 3

Test der Aerosolschäume (Aerosolschäume aus Aerosoldosen 1 bis 4 nach Ausführungsbeispiel 2)

45 Verarbeitung der NCO-terminierten Einkomponentenmischung zum Aerosolschaum

3.1 Aerosolschaum 1

Verarbeitung der NCO-terminierten Einkomponentenmischung zum Aerosolschaum:

50 Die nach Ausführungsbeispiel 2 gefertigte Aerosoldose 1 mit der erfindungsgemäßen NCO-terminierten Einkomponentenmischung wird verschäumt. Zu diesem Zweck wird der Inhalt der Aerosoldose über eine Schäum pistole ausgetragen wobei die optischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften beurteilt werden.

Beurteilung der Frothwirkung:

Austrag des Schaumes in kleineren Mengen auf eine angefeuchtete Papiervlies-Unterlage und Feststellung der Volumenzunahme unmittelbar nach dem Austrag.

Beurteilung der Schaumstruktur:

Austrag des Schaumes in Strängen auf eine angefeuchtete Papiervlies-Unterlage. Befeuchten der Schaumschicht und Austrag einer zweiten Schaumschicht. Nach Aushärtung wird das gesamte oberflächliche Erscheinungsbild beurteilt.

Beurteilung des Schrumpfverhaltens:

60 Austrag des Schaumes spaltfüllend zwischen definierte Spanplatten im 20 mm-Abstand. Nach der Aushärtung und Klimagerung werden der Plattenabstand und die prozentuale Änderung des Plattenabstandes als Maß für das Schrumpfverhalten gemessen.

Beurteilung der Zellstruktur:

Austrag des Schaumes auf eine angefeuchtete Papiervlies-Unterlage. Der ausgehärtete Schaum wird mit einem Messer durchtrennt und das Schnittbild der durchtrennten Schaumzellen beurteilt.

Beurteilung der Standfestigkeit:

65 Austrag des Schaumes in eine senkrechte 5 cm breite und ca. 20 cm tiefe sowie 2 Meter hohe Spaltkonstruktion. Hierbei wird der Schaum von unten beginnend im senkrechten Spalt aufgebaut. Es wird die Höhe angegeben bis zu welcher der

DE 198 58 104 A 1

frische Schaum im Spalt verbleibt.

Beurteilung der Schaumausbeute:

Austrag des gesamten Inhalts der Aerosoldose in einen würfelförmigen Behälter, dessen Inhalt über dem zu erwartenden Schaumvolumen liegt. Der Schaum wird in Schaumsträngen lagenweise eingebracht und zwischen den einzelnen Schaumlagen wird der frische Schaum durch Aufsprühen von Wasser benetzt. Das Volumen des ausgehärteten Schaumes wird bestimmt.

Beurteilung des Austragverhaltens:

Es wird durch Wägung die Menge an Schaum bestimmt, die innerhalb von 10 Sekunden über die Schaumpistole aus der Aerosoldose getragen wird.

Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Schaumeigenschaft	Schaum mit Polyetheresterpolyol 1 gemäß Ausführungsbeispiel 1
Schaumstruktur	sehr gut strukturiert
Zellstruktur	sehr feinzellig
Frothverhalten	guter Frotheffekt
Schaumausbeute	ca. 46 Liter/ Dose
Austragsverhalten	128 g
Schrumpfverhalten (*)	6,2 %
Standfestigkeit im 5 cm-Spalt (**)	standfest bis 2 m Höhe

(*) prozentualer Schrumpf eines Schaumes eingetragen zwischen 20 mm-Spanplatten (Distanz von 20 mm)

(**) aufbauendes Aufschäumen eines senkrechten 5 cm-Spalt (Schäumrichtung nach oben)

3.2 Aerosolschaum 2

Verarbeitung der NCO-endterminierten Einkomponentenmischung zum Aerosolschaum:

Die nach Ausführungsbeispiel 2 gefertigte Aerosoldose 2 mit der NCO-terminierten Einkomponentenmischung wird verschäumt. Dies geschieht in analoger Weise wie unter Punkt 3.1 beim Aerosolschaum 1 angegeben. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

DE 198 58 104 A 1

Schaumeigenschaft	Schaum mit Polyetheresterpolyol 2 gemäß Ausführungsbeispiel 1
Schaumstruktur	sehr gut strukturiert
Zellstruktur	sehr feinzellig
Frothverhalten	guter Frotheffekt
Schaumausbeute	ca. 51 Liter/ Dose
Austragsverhalten	168 g
Schrumpfverhalten (*)	5,2 %
Standfestigkeit im 5 cm-Spalt (**)	standfest bis 2 m Höhe

(*) prozentualer Schrumpf eines Schaumes eingetragen zwischen 20 mm-Spanplatten (Distanz von 20 mm)

(**) aufbauendes Aufschäumen eines senkrechten 5 cm-Spaltes (Schäumrichtung nach oben)

3.3 Aerosolschaum 3

Verarbeitung der NCO-endterminierten Einkomponentenmischung zum Aerosolschaum:
Die nach Ausführungsbeispiel 2 gefertigte Aerosoldose 3 mit der NCO-endterminierten Einkomponentenmischung wird verschäumt. Dies geschieht in analoger Weise wie unter Punkt 3.1 beim Aerosolschaum 1 angegeben. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Schaumeigenschaft	Schaum mit Polyetheresterpolyol 3 gemäß Ausführungsbeispiel 1
Schaumstruktur	sehr gut strukturiert
Zellstruktur	sehr feinzellig
Frothverhalten	guter Frotheffekt
Schaumausbeute	ca. 49 Liter/ Dose
Austragsverhalten	138 g
Schrumpfverhalten (*)	5,8 %
Standfestigkeit im 5 cm-Spalt (**)	standfest bis 2 m Höhe

(*) prozentualer Schrumpf eines Schaumes eingetragen zwischen 20 mm-Spanplatten (Distanz von 20 mm)

(**) aufbauendes Aufschäumen eines senkrechten 5 cm-Spaltes (Schäumrichtung nach oben)

3.4 Aerosolschaum 4

Verarbeitung der NCO-endterminierten Einkomponentenmischung zum Aerosolschaum:
Die nach Ausführungsbeispiel 2 gefertigte Aerosoldose 4 mit der NCO-endterminierten Einkomponentenmischung wird verschäumt. Zu diesem Zweck wird der Inhalt der Aerosoldose über eine Schäum pistole ausgetragen und dabei werden die optischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften beurteilt. Dies geschieht in analoger Weise wie unter Punkt 3.1 beim Aerosolschaum 1 angegeben.

Eigenschaftsvergleiche der Aerosolschäume:
Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Schaumeigenschaft	Schaum mit Polyetheresterpolyol 4 gemäß Ausführungsbeispiel 1
Schaumstruktur	sehr gut strukturiert
Zellstruktur	sehr feinzellig
Frothverhalten	guter Frotheffekt
Schaumausbeute	ca. 52 Liter/ Dose
Austragsverhalten	148 g
Schrumpfverhalten (*)	5,5 %
Standfestigkeit im 5 cm-Spalt (**)	standfest bis 2 m Höhe

(*) prozentualer Schrumpf eines Schaumes eingetragen zwischen 20 mm-Spanplatten (Distanz von 20 mm)

(**) aufbauendes Aufschäumen eines senkrechten 5 cm-Spaltes (Schäumrichtung nach oben)

Ausführungsbeispiel 4

Synthese der Polyetheresterpolyole (Polyole 5 bis 8)

4.1 Synthese und Alkoxylierung der carboxylgruppenhaltigen Estervorkondensate

Carboxylgruppenhaltiges Estervorkondensat 5:

Die Synthese des carboxylgruppenhaltiges Estervorkondensats 5 fand analog zur Synthese des Estervorkondensats 1 statt.

Alkoxylierung des säurehaltigen Estervorkondensates:

In einem 2-Liter-Autoklaven mit Rührwerk, Stickstoffanschluß, Temperatur- und Druckmeßeinrichtung, sowie Heizung und Kühlung wurden 1.000 g des oben genannten Polyesterkondensates vorgelegt und auf 110°C erhitzt. Es wurden 220 g Ethylenoxid zudosiert, wobei die Reaktionstemperatur bei 108 bis 118°C gehalten wurde und der Druck bei 1,3 bis 5,8 bar lag. Nach Beendigung der Alkoxylierung folgte eine Nachreaktion von 4 Stunden bei 115 °C. Anschließend wurde das Rohprodukt vakuumdestilliert. Das erhaltene Polyetheresterpolyol 5 besaß folgende Kennwerte:

Hydroxylzahl: 127 mg KOH/g

Säurezahl: 0,75 mg KOH/g

Wassergehalt: 0,06%

Viskosität bei 25°C: 895 mPa · s

4.2 Polyetheresterpolyol 6

Synthese des carboxylgruppenhaltigen Estervorkondensates 6:

Die Herstellung des Estervorkondensats 6 verlief analog zur Herstellung des Estervorkondensats 2

Alkoxylierung des säurehaltigen Estervorkondensates

In einem 2-Liter-Autoklaven mit Rührwerk, Stickstoffanschluß, Temperatur- und Druckmeßeinrichtung, sowie Heizung und Kühlung wurden 1.000 g des oben genannten Polyesterkondensates vorgelegt und auf 110°C erhitzt. Es wurden 120 g Ethylenoxid zudosiert, wobei die Reaktionstemperatur bei 113 bis 115°C gehalten wurde und der Druck bei 1,4 bis 8,6 bar lag. Nach Beendigung der Alkoxylierung folgte eine Nachreaktion von 5 Stunden bei 114 °C. Anschließend wurde das Rohprodukt vakuumdestilliert. Das erhaltene Polyetheresterpolyol 6 besaß folgende Kennwerte:

Hydroxylzahl: 110 mg KOH/g

Säurezahl: 0,98 mg KOH/g

Wassergehalt: 0,04%

Viskosität bei 25°C: 590 mPa · s

DE 198 58 104 A 1

4.3 Polyetheresterpolyol 7

Synthese des carboxylgruppenhaltigen Estervorkondensates 7:

In einem Rührreaktor, ausgestattet mit Mantelheizung, Stickstoffanschluß und Temperaturmeßeinrichtungen wurden 2.214 g eines Destillats auf Basis cyclischer Ester (Cyclendestillat), bestehend aus 34 Gew.-% Diethylenadipat, 51 Gew.-% Diethylenglykol und 15 Gew.-% niederen Oligomeren aus Diethylenglykol und Adipinsäure mit 1.485 g eines Dicarbonsäuregemisches, zusammengesetzt aus 47,3 Gew.-% Glutarsäure, 17,1 Gew.-% Bernsteinsäure und 35,6 Gew.-% Adipinsäure, versetzt und auf eine Temperatur von 180°C aufgeheizt. Bei dieser Reaktionstemperatur wurden aus dem Gemisch 396 ml Destillat unter Normaldruck entfernt. Das entstandene Polykondensat wies folgende Kennwerte auf:

Hydroxylzahl: 71,5 mg KOH/g

Säurezahl: 44,2 mg KOH/g

Viskosität bei 25°C: 4.860 mPa · s

Alkoxylierung des säurehaltigen Estervorkondensates:

In einem 2-Liter-Autoklaven mit Rührwerk, Stickstoffanschluß, Temperatur- und Druckmeßeinrichtung, sowie Heizung und Kühlung wurden 1.000 g des oben genannten Polyesterkondensates vorgelegt und auf 110°C erhitzt. Es wurden 165 g Ethylenoxid zudosiert, wobei die Reaktionstemperatur bei 96 bis 99°C gehalten wurde und der Druck bei 1 bis 8,4 bar liegt. Nach Beendigung der Alkoxylierung folgte eine Nachreaktion von 5 Stunden bei 99°C. Anschließend wurde das Rohprodukt vakuumdestilliert. Das erhaltene Polyetheresterpolyol 7 besaß folgende Kennwerte:

Hydroxylzahl: 74,1 mg KOH/g

Säurezahl: 0,01 mg KOH/g

Wassergehalt: 0,04%

Viskosität bei 25°C: 2.870 mPa · s

4.4 Polyetheresterpolyol 8 (Herstellung in einem Reaktor)

In einem 2-Liter-Autoklaven mit Rührwerk, Stickstoffanschluß, Temperatur- und Druckmeßeinrichtung, sowie Heizung und Kühlung wurden 450 g Dicarbonsäuregemisch der Zusammensetzung 47 Gew.-% Glutarsäure, 17 Gew.-% Bernsteinsäure und 36 Gew.-% Adipinsäure vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden 600 g Cyclendestillat, bestehend aus 33 Gew.-% Diethylenadipat, 51 Gew.-% Diethylenglykol und 16 Gew.-% niedere Oligomere aus Diethylenglykol und Adipinsäure zugegeben. Unter Stickstoffbeschleierung erfolgte bei 120°C die Kondensationsreaktion. Nach 3 Stunden war die Kondensatbildung beendet und eine Säurezahl von 225 mg KOH/g erreicht. Dem Kondensat wurden bei 110°C 450 g Ethylenoxid zudosiert und die Temperatur bei 110°C bis 115°C gehalten bei einem Druck von 1,2 bis 7 bar. Nach 6 Stunden Nachreaktion bei dieser Temperatur wurde das Rohprodukt vakuumdestilliert. Das erhaltene Polyetheresterpolyol 8 besaß folgende Kennwerte:

Hydroxylzahl: 68 mg KOH/g

Säurezahl: 0,24 mg KOH/g

Wassergehalt: 0,04%

Viskosität bei 25°C: 430 mPa · s

Als Ergebnis der Ausführungen nach Ausführungsbeispiel 4 stehen für die weitere Verwendung folgende erfindungsgemäße Polyetheresterpolyole 5 bis 8 zur Verfügung:

	Hydroxylzahl (mgKOH/g)	Säurezahl (mgKOH/g)	Wassergehalt (%)	Viskosität (mPa*s)
Polyetheresterpolyol 5	127	0,75	0,06	895
Polyetheresterpolyol 6	110	0,98	0,04	590
Polyetheresterpolyol 7	74,1	0,01	0,04	2.870
Polyetheresterpolyol 8	68	0,24	0,04	430

5. Ausführungsbeispiel 5

Herstellung von carboxylgruppenhaltigen Polyetheresterpolyolen 5 bis 8 nach Ausführungsbeispiel 4 enthaltenden Gemischen (Polyolkomponenten 5 bis 8) und Fertigung von NCO-terminierten Einkomponentenmischungen unter Verwendung der genannten Polyetheresterpolyole (Aerosoldosen 5 bis 8)

5.1 Aerosoldose 5

Fertigung der Polyolkomponente 5:

In einem Mischbehälter wurden nacheinander 330 g des Polyetheresterpolyols 5 nach Ausführungsbeispiel 4, 30 g eines Polyethers auf Basis Saccharose/Pentaerythrit/Propylenoxid mit einer OH-Zahl von 410 mg KOH/g, 547 g eines Polyethers auf Basis Glycerin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einer OH-Zahl von 35 mg KOH/g, 50 g eines Polyethylenglykols Molekulargewicht 600 g/mol, 25 g eines Siloxan-oxyalkylen-copolymeren als Schaumstabilisator, 8 g Dimorpholinodithylether und 10 g Butandiol 1,4 eingewogen und durch nachfolgende gründliche Durchmischung zu einer Polyolkomponente 5 homogenisiert.

Fertigung der Aerosoldose 5:

270 g der oben beschriebenen Polyolkomponente 5 wurden in einer 1-Liter-Aerosoldose eingefüllt. Nach Zugabe von 391 g eines Rohprodukts des 4,4 Diphenylmethandiisocyanats wurde Aerosoldose mit einem Pistolenventil verschlossen. Sofort nach Verschließen wurden durch das Ventil mittels einer Gasdosiervorrichtung nacheinander 47 g Dimethylether, 95 g Tetrafluorethan und 21 g eines aus 80% Butan und 20% Propan bestehenden Gasgemisches in die Aerosoldose gefüllt. Nach Dosierung jedes Einzelgases bzw. des Gasgemisches wurde Inhalt der Aerosoldose durch intensives Schütteln homogenisiert. Nach 24 Stunden Wärmelagerung bei 50°C ist die Präpolymerreaktion soweit abgeschlossen, daß die Aerosoldose zur Herstellung des erfindungsgemäßen Schaumes geeignet war.

5.2 Aerosoldose 6

Fertigung der Polyolkomponente 6:

In einem Mischbehälter wurden nacheinander 363 g des Polyetheresterpolyols 6 nach Ausführungsbeispiel 4, 30 g eines Polyethers auf Basis Saccharose/Pentaerythrit/Propylenoxid mit einer OH-Zahl von 410 mg KOH/g, 514 g eines Polyethers auf Basis Glycerin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einer OH-Zahl von 35 mg KOH/g, 50 g eines Polyethylenglykols Molekulargewicht 600 g/mol, 25 g eines Siloxan-oxyalkylen-copolymeren als Schaumstabilisator, 8 g Dimorpholinodithylether und 10 g Butandiol 1,4 eingewogen und durch nachfolgende gründliche Durchmischung zu einer Polyolkomponente 6 homogenisiert.

Fertigung der Aerosoldose 6:

270 g der oben beschriebenen Polyolkomponente 6 wurden in einer 1-Liter-Aerosoldose eingefüllt. Nach Zugabe von 391 g eines Rohprodukts des 4,4 Diphenylmethandiisocyanats wurde die Aerosoldose mit einem Pistolenventil verschlossen. Sofort nach Verschließen wurden durch das Ventil mittels einer Gasdosiervorrichtung nacheinander 47 g Dimethylether, 95 g Tetrafluorethan und 21 g eines aus 80% Butan und 20% Propan bestehenden Gasgemisches in die Aerosoldose gefüllt. Nach Dosierung jedes Einzelgases bzw. des Gasgemisches wurde der Inhalt der Aerosoldose durch intensives Schütteln homogenisiert. Nach 24 Stunden Wärmelagerung bei 50°C war die Präpolymerreaktion soweit abgeschlossen, daß die Aerosoldose zur Herstellung des erfindungsgemäß verbesserten Schaumes geeignet war.

5.4 Aerosoldose 7

Fertigung der Polyolkomponente 7:

In einem Mischbehälter wurden nacheinander 467 g des Polyetheresterpolyols 7 nach Ausführungsbeispiel 4, 30 g eines Polyethers auf Basis Saccharose/Pentaerythrit/Propylenoxid mit einer OH-Zahl von 410 mg KOH/g, 370 g eines Polyethers auf Basis Glycerin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einer OH-Zahl von 35 mg KOH/g, 55 g eines Polyethylenglykols Molekulargewicht 600 g/mol, 25 g eines Siloxan-oxyalkylen-copolymeren als Schaumstabilisator, 8 g Dimorpholinodithylether und 10 g Butandiol 1,4 und 35 g 4-Methyl-4-hydroxy-pentan-2-on eingewogen und durch nachfolgende gründliche Durchmischung zu einer Polyolkomponente 7 homogenisiert.

Fertigung der Aerosoldose 7:

266 g der oben beschriebenen Polyolkomponente 7 wurden in einer 1-Liter-Aerosoldose eingefüllt. Nach Zugabe von 385 g eines Rohprodukts des 4,4 Diphenylmethandiisocyanats wurde die Aerosoldose mit einem Pistolenventil verschlossen. Sofort nach Verschließen wurden durch das Ventil mittels einer Gasdosiervorrichtung nacheinander 49 g Dimethylether, 99 g Tetrafluorethan und 20 g eines aus 80% Butan und 20% Propan bestehenden Gasgemisches in die Aerosoldose gefüllt. Nach Dosierung jedes Einzelgases bzw. des Gasgemisches wurde der Inhalt der Aerosoldose durch intensives Schütteln homogenisiert. Nach 24 Stunden Wärmelagerung bei 50°C war die Präpolymerreaktion soweit abgeschlossen, daß die Aerosoldose zur Herstellung des erfindungsgemäß verbesserten Schaumes geeignet war.

5.6 Aerosoldose 8

Fertigung der Polyolkomponente 8:

In einem Mischbehälter wurden nacheinander 538 g des Polyols 8 nach Ausführungsbeispiel 4, 30 g eines Polyethers auf Basis Saccharose/Pentaerythrit/Propylenoxid mit einer OH-Zahl von 410 mg KOH/g, 324 g eines Polyethers auf Basis Glycerin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einer OH-Zahl von 35 mg KOH/g, 60 g eines Polyethylenglykols Molekulargewicht 600 g/mol, 25 g eines Siloxan-oxyalkylen-copolymeren als Schaumstabilisator, 8 g Dimorpholinodithylether und 15 g Butandiol 1,4 eingewogen und durch nachfolgende gründliche Durchmischung zu einer Polyolkomponente 8 homo-

genisiert.

Fertigung der Aerosoldose 8:

269 g der oben beschriebenen Polyolkomponente 8 wurden in einer 1-Liter-Aerosoldose eingefüllt. Nach Zugabe von 392 g eines Rohprodukts des 4,4 Diphenylmethandiisocyanats wurde die Aerosoldose mit einem Pistolenventil verschlossen. Sofort nach Verschließen wurden durch das Ventil mittels einer Gasdosiervorrichtung nacheinander 49 g Dimethylether, 96 g Tetrafluorethan und 20 g eines aus 80% Butan und 20% Propan bestehenden Gasgemisches in die Aerosoldose gefüllt. Nach Dosierung jedes Einzelgases bzw. des Gasgemisches wurde der Inhalt der Aerosoldose durch intensives Schütteln homogenisiert. Nach 24 Stunden Wärmelagerung bei 50°C war die Prepolymerreaktion soweit abgeschlossen, daß die Aerosoldose zur Herstellung des erfindungsgemäß verbesserten Schaumes geeignet war.

Ausführungsbeispiel 6

Test der Aerosolschäume (Aerosolschäume aus Aerosoldose 5 bis 8 nach Ausführungsbeispiel 5)

Verarbeitung der NCO-endterminierten Einkomponentenmischung zum Aerosolschaum

6.1 Aerosolschaum 5

Verarbeitung der NCO-endterminierten Einkomponentenmischung zum Aerosolschaum

Die nach Ausführungsbeispiel 5 gefertigte Aerosoldose 5 mit der NCO-terminierten Einkomponentenmischung wurde verschäumt. Zu diesem Zweck wurde der Inhalt der Aerosoldose über eine Schäum pistole ausgetragen und die optischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften beurteilt.

Es wird wie unter 3.1 beschrieben verfahren. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Schaumeigenschaft	Schaum mit Polyetheresterpolyol 5 gemäß Ausführungsbeispiel 5
Schaumstruktur	Sehr gut strukturiert
Zellstruktur	Sehr feinzellig
Frothverhalten	Guter Frotheffekt
Schaumausbeute	ca. 48 Liter/ Dose
Schrumpfverhalten (*)	5,2 %
Standfestigkeit im 5 cm-Spalt (**)	standfest bis 2 m Höhe

(*) prozentualer Schrumpf eines Schaumes eingetragen zwischen 20 mm-Spanplatten (Distanz von 20 mm)

(**) aufbauendes Aufschäumen eines senkrechten 5 cm-Spalt (Schäumrichtung nach oben)

6.2 Aerosolschaum 6

Verarbeitung der NCO-endterminierten Einkomponentenmischung zum Aerosolschaum

Die nach Ausführungsbeispiel 5 gefertigte Aerosoldose 6 mit der NCO-endterminierten Einkomponentenmischung verschäumt. Dies geschieht in analoger Weise wie unter Punkt 3.1 beim Aerosolschaum 1 angegeben. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Schaumeigenschaft	Schaum mit Polyetheresterpolyol 6 gemäß Ausführungsbeispiel 5
Schaumstruktur	Sehr gut strukturiert
Zellstruktur	sehr feinzellig
Frothverhalten	Guter Frotheffekt
Schaumausbeute	Ca. 50 Liter/ Dose
Schrumpfverhalten (*)	4,9 %
Standfestigkeit im 5 cm-Spalt (**)	Standfest bis 2 m Höhe

(*) prozentualer Schrumpf eines Schaumes eingetragen zwischen 20 mm-Spanplatten (Distanz von 20 mm)

(**) aufbauendes Aufschäumen eines senkrechten 5 cm-Spaltes (Schäumrichtung nach oben)

6.3 Aerosolschaum 7

Verarbeitung der NCO-endterminierten Einkomponentenmischung zum Aerosolschaum

Die nach Ausführungsbeispiel 5 gefertigte Aerosoldose 7 mit der NCO-endterminierten Einkomponentenmischung wurde wie unter Punkt 3.1 beschrieben verschäumt. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Schaumeigenschaft	Schaum mit Polyetheresterpolyol 7 gemäß Ausführungsbeispiel 5
Schaumstruktur	sehr gut strukturiert
Zellstruktur	sehr feinzellig
Frothverhalten	~ guter Frotheffekt
Schaumausbeute	ca. 52 Liter/ Dose
Schrumpfverhalten (*)	4,3 %
Standfestigkeit im 5 cm-Spalt (**)	standfest bis 2 m Höhe

(*) prozentualer Schrumpf eines Schaumes eingetragen zwischen 20 mm-Spanplatten (Distanz von 20 mm)

(**) aufbauendes Aufschäumen eines senkrechten 5 cm-Spaltes (Schäumrichtung nach oben)

6.4 Aerosolschaum 8

Verarbeitung der NCO-endterminierten Einkomponentenmischung zum Aerosolschaum

Die nach Ausführungsbeispiel 5 gefertigte Aerosoldose 8 mit der NCO-endterminierten Einkomponentenmischung wurde verschäumt.

Eigenschaftsvergleiche der Aerosolschäume

Es wird wie unter Ausführungsbeispiel 3.1 beschrieben Verfahren. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Schaumeigenschaft	Schaum mit Polyetheresterpolyol 8 gemäß Ausführungsbeispiel 5
Schaumstruktur	sehr gut strukturiert
Zellstruktur	sehr feinzellig
Frothverhalten	guter Frotheffekt
Schaumausbeute	ca. 55 Liter/ Dose
Schrumpfverhalten (*)	4,4 %
Standfestigkeit im 5 cm-Spalt (**)	standfest bis 2 m Höhe

(*) prozentualer Schrumpf eines Schaumes eingetragen zwischen 20 mm-Spanplatten (Distanz von 20 mm)

(**) aufbauendes Aufschäumen eines senkrechten 5 cm-Spalt (Schäumrichtung nach oben)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyetheresterpolyols durch eine mindestens zwei Stufen umfassende Umsetzung, wobei in einer ersten Stufe

a) ein Gemisch G, enthaltend

- a1) mindestens einen cyclischen Ester mit mindestens zwei Estergruppen (Komponente P1) und
a2) mindestens einen Alkohol mit mindestens zwei OH-Gruppen (Komponente P2)

mit

b) einer Dicarbonsäurekomponente enthaltend eine Dicarbonsäure (Komponente S1) oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Dicarbonsäuren (Komponenten S1, S2, ...)

zu einem ersten Reaktionsprodukt umgesetzt wird und das erste Reaktionsprodukt anschließend in einer zweiten Stufe mit einem Alkylenoxid mit 2 bis 10 C-Atomen oder einem Gemisch aus zwei oder mehr solcher Alkylenoxide zu einem zweiten Reaktionsprodukt umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komponente P1 ein Ester aus einer linearen oder verzweigten aliphatischen Dicarbonsäure mit 3 bis 10 C-Atomen oder einem Gemisch aus zwei oder mehr solcher aliphatischer Dicarbonsäuren und einem linearen oder verzweigten aliphatischen Diol mit 2 bis 10 C-Atomen oder einem Gemisch aus zwei oder mehr solcher aliphatischer Diole eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komponente P2 ein Alkohol mit mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer Ethergruppe eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gemisch G

a3) einen Polyester mit einem Molekulargewicht von weniger als 500 (Komponente P3)

enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Alkylenoxid Ethylenoxid eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das erste Reaktionsprodukt Carboxylgruppen enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis von Carboxylgruppen zu OH-Gruppen im ersten Reaktionsprodukt etwa 10 : 1 bis etwa 1 : 10 beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zweite Reaktionsprodukt Carboxylgruppen enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis von OH-Gruppen zu Carboxylgruppen im zweiten Reaktionsprodukt 1 : 1 bis 10 : 1 beträgt.

10. Polyetheresterpolyol, herstellbar gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Polyurethanpräpolymere, erhältlich durch Umsetzung

c) einer Polyolkomponente (Komponente A) mindestens enthaltend ein Polyetheresterpolyol gemäß An-

DE 198 58 104 A 1

- spruch 10 oder ein Polyetheresterpolyol, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 mit
d) mindestens einem mindestens difunktionellen Isocyanat (Komponente B).
12. Polyurethanpräpolymere nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von mit NCO-Gruppen reaktionsfähigen funktionellen Gruppen in Komponente A zu NCO-Gruppen in Komponente B 1,1 bis 10 beträgt. 5
13. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanpräpolymeren gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine Polyolkomponente (Komponente A) mindestens enthaltend ein Polyetheresterpolyol gemäß Anspruch 10 oder ein Polyetheresterpolyol, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, und mindestens ein mindestens difunktionelles Isocyanat (Komponente B) miteinander umgesetzt werden. 10
14. Verwendung eines Polyetheresterpolyols, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder eines Polyesterpolyols gemäß Anspruch 10, zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungsmitteln, Klebstoffen, Schaumstoffen, Formkörpern, Montageschäumen, und Dichtstoffen.
15. Zusammensetzung zur Herstellung eines Montageschaums, enthaltend ein Polyurethanpräpolymere gemäß Anspruch 11 oder 12 und mindestens ein Treibgas. 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

- Leerseite -